



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : A61K 7/48, 7/06, 7/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/44906</b> (43) Date de publication internationale: 15 octobre 1998 (15.10.98)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00682 (22) Date de dépôt international: 3 avril 1998 (03.04.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/04157 4 avril 1997 (04.04.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MONDET, Jean [FR/FR]; 90, rue Roger Lemaire, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). QUINN, Francis, Xavier [IE/FR]; 25, rue Gay Lussac, F-75005 Paris (FR). SANCHEZ, Clément [FR/FR]; 9, résidence du Château de Courcelles, F-91190 Gif-sur-Yvette (FR). (74) Mandataire: STALLA-BOURDILLON, Bernard; Nony &amp; Associés, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</p>
<p>(54) Title: COSMETIC OR DERMATOLOGICAL COMPOSITION FORMING, ON A KERATIN SUBSTRATE, A FILM IN CROSS-LINKED HYBRID MATERIAL (54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE OU DERMATOLOGIQUE FORMANT, SUR UN SUBSTRAT KERATINIQUE, UN REVETEMENT EN UN MATERIAU HYBRIDE RETICULE (57) Abstract The invention concerns a cosmetic or dermatological composition designed for forming a film, on a keratin substrate, in cross-linked hybrid material. Said composition is of the sol/gel type and is obtained by mixing: (a) at least an organometallic compound; (b) at least a functionalised organic polymer or said polymer precursor, or at least a functionalised silicone polymer or said polymer precursor, the latter precursor being different from (a); (c) a sufficient amount of water for hydrolysing the organometallic compound; and (d) optionally at least an alcohol; said film being non-reversible. (57) Abrégé Composition cosmétique ou dermatologique destinée à former un revêtement, sur un substrat kératinique, en un matériau hybride réticulé. Ladite composition est du type sol/gel et est obtenue par mélange: (a) d'au moins un composé organométallique; (b) d'au moins un polymère organique fonctionnalisé ou d'un précurseur dudit polymère, ou d'au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou d'un précurseur dudit polymère, ce dernier précurseur étant différent de (a); (c) d'une quantité d'eau suffisante pour hydrolyser le composé organométallique; et (d) éventuellement d'au moins un alcool, ledit revêtement étant du type non-réversible.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR		PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Composition cosmétique ou dermatologique formant, sur un substrat kératinique, un revêtement en un matériau hybride réticulé.

5        La présente invention a pour objet une composition cosmétique ou dermatologique destinée à former sur un substrat kératinique, après séchage, un revêtement filmogène en un matériau hybride réticulé, ainsi que son utilisation en particulier dans le domaine des produits capillaires, des  
10 produits de maquillage et des produits pour les soins de la peau.

Par l'expression "substrat kératinique", on doit entendre selon l'invention non seulement les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles, mais également la peau.

15        La formation d'un film sur un substrat kératinique est généralement réalisée dans les domaines cosmétique et dermatologique par l'emploi de divers types de polymères en solution ou en dispersion. Après séchage et en fonction de la nature du polymère, on obtient des films présentant des  
20 caractéristiques mécaniques et cosmétiques spécifiques à l'utilisation envisagée.

Si de nombreuses études ont jusqu'ici porté sur une grande variété de polymères filmogènes organiques destinés notamment à des compositions capillaires ou à des compositions de vernis à  
25 ongles, très peu d'études ont cependant porté sur des polymères organiques-inorganiques ou encore dénommés matériaux hybrides.

En effet, les premières études résultent d'un article de F.Sardo, American Cosmetics and Perfumeries, Vol.87, 43-46 (1972) qui décrit, en tant que fixateur pour cheveux, des  
30 compositions contenant des copolymères de titanate organique et de diméthylsilicone, ceux-ci étant obtenus par réaction de polymérisation de la silicone et du titanate organique en présence d'eau, et évaporation de l'alcool formé. Il s'est toutefois révélé que ces copolymères organiques-inorganiques

avaient l'inconvénient de n'être ni solubles, ni dispersables dans les alcools, notamment dans l'éthanol. En effet, ceux-ci se sont avérés n'être solubles que dans des solvants non cosmétiques tels que des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et chlorés, et en particulier dans le 1,1,1-trichloroéthane. Il est par ailleurs indiqué dans cet article que ces polymères organiques-inorganiques présentent l'inconvénient majeur de ne pouvoir être éliminés, même après plusieurs lavages, du fait de leur très forte adhérence sur les cheveux.

10 Il a également été décrit dans le brevet US-4,344,763 un procédé de mise en forme des cheveux qui consiste à les humidifier avec de l'eau puis à appliquer une solution contenant dans de l'isopropanol de 0,5 à 15 % en poids d'un aminoalkylalcoxysilane et de 0,005 à 1,5 % en poids d'un  
15 titanate organique et à mettre ensuite les cheveux dans la forme souhaitée. Selon ce procédé, il est particulièrement recommandé de maintenir la solution d'isopropanol à l'abri de toute humidité.

De plus, contrairement à l'article de F. SARDO, il est  
20 précisé que ce procédé ne conduit qu'à une mise en forme temporaire des cheveux et présente donc de ce fait un caractère réversible.

Il a également été décrit dans le brevet EP-113 992 un procédé pour simultanément fixer et conditionner les cheveux à  
25 l'aide d'une composition, stable en l'absence d'humidité, contenant (A) un oligomère de siloxane ayant au moins une liaison azote-hydrogène et (B) un additif anhydre, facilement hydrolysable, choisi parmi les titanates, zirconates, vanadates, germanates et leurs mélanges.

30 Tout comme dans l'article de F. SARDO, le solvant de la composition est un hydrocarbure aliphatique ou un halogénohydrocarbure aliphatique de préférence le 1,1,1-trichloroéthane. Après application de la composition sur les cheveux, ceux-ci sont placés en atmosphère humide afin de

provoquer la réticulation de l'oligomère de siloxane et de l'additif anhydre facilement hydrolysable. Le film réticulé formé sur les cheveux est décrit dans ce brevet comme étant également réversible c'est-à-dire qu'après lavage même à l'eau, 5 les cheveux perdent leur forme initiale, ce phénomène de réversibilité étant supposé être du à une déréticulation.

Il résulte de l'analyse de cet état de la technique qu'aucune solution valable n'a été proposée en vue de réaliser par un procédé, simple dans sa mise en œuvre, la formation d'un 10 film en un matériau hybride ayant un caractère non réversible, par une réaction sol/gel in situ, à partir d'une composition cosmétique ou dermatologique stable et facile à appliquer.

Il est en effet important dans certaines applications cosmétiques, notamment dans le traitement des cheveux et tout 15 particulièrement des ongles, de pouvoir obtenir un film ayant une bonne adhérence et étant susceptible de résister dans le temps à de nombreux lavages sans que ses propriétés en soient affectées.

Un objet de la présente invention est donc de fournir une 20 composition pour la fixation et/ou la coloration des cheveux permettant de conduire, en une seule application, après séchage rapide, à un effet de maintien et/ou de coloration de longue durée pouvant résister aux lavages et même après plusieurs shampoings sans affecter les propriétés conférées à la 25 chevelure.

Un autre objet de la présente invention est de fournir une composition de maquillage des cils telle qu'un mascara, conduisant après séchage à une bonne couvrance et coloration des cils tout en résistant à l'eau et à l'humidité ambiante.

30 Un autre objet de la présente invention est de fournir une composition de vernis à ongles, coloré ou incolore, donnant naissance à un film ayant une excellente brillance, une bonne dureté en surface, de bonnes propriétés mécaniques, notamment de résistance aux chocs (absence d'écaillage) et étant rémanent aux

lavages à l'eau, aux détergents ainsi qu'aux solvants organiques cosmétiques usuels.

Enfin, un autre objet de la présente invention est de fournir une composition pour les soins ou le traitement de la  
5 peau en vue de lui conférer un effet de protection et de soin donnant naissance à un film invisible pouvant résister aux frottements à sec, aux lavages et aux détergents.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique ou dermatologique destinée à former un revêtement,  
10 sur un substrat kératinique, en un matériau hybride réticulé caractérisée par le fait que ladite composition est du type sol/gel et est obtenue par mélange :

(a) d'au moins un composé organométallique (ou métallo-organique),

15 (b) d'au moins un polymère organique fonctionnalisé ou d'un précurseur dudit polymère, ou d'au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou d'un précurseur dudit polymère, ce dernier précurseur étant différent de (a),

(c) d'une quantité d'eau suffisante pour hydrolyser le  
20 composé organométallique, et

(d) éventuellement d'au moins un alcool,  
ledit revêtement étant du type non réversible.

Par l'expression "fonctionnalisé", on entend selon l'invention la présence de groupements fonctionnels pouvant  
25 interagir physiquement ou chimiquement.

Par l'expression "non réversible", on doit entendre selon l'invention que le matériau hybride formé après application de la composition et évaporation du ou des solvant(s) conserve sa structure initiale, c'est-à-dire qu'il n'est pas déréticulé  
30 après plusieurs lavages à l'eau.

Cette non-réversibilité du matériau hybride formé selon l'invention est dû essentiellement au fait qu'il présente un degré de réticulation élevé à une échelle nanométrique et une énergie de surface très faible.

Lorsque la composition telle qu'elle a été définie ci-dessus est appliquée sur un substrat kératinique, il se produit une réaction sol/gel conduisant, après évaporation du ou des solvant(s), à la formation d'un matériau hybride par  
5 polycondensation et réticulation à l'échelle nanométrique.

Le matériau hybride réticulé ainsi formé peut être de structure très variée. Il peut ainsi se présenter sous forme d'un réseau plus ou moins dense de chaînes du polymère inorganique provenant du composé organométallique et de chaînes  
10 du polymère organique ou siliconé, celles-ci étant reliées entre elles par des liaisons physiques, ioniques et/ou covalentes.

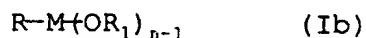
Le matériau hybride peut également être constitué de nodules minéraux provenant du composé organométallique et de chaînes du polymère organique ou siliconé, les nodules étant liés  
15 physiquement ou chimiquement aux chaînes du polymère organique ou siliconé. Les nodules minéraux ont une taille nanométrique très faible, généralement comprise entre 1 et 20 nanomètres. Ces nodules peuvent également prendre la forme d'agrégats ou de clusters.

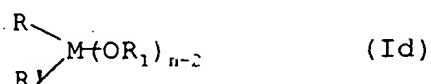
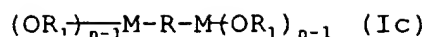
20 Le composé organométallique de la composition du type sol/gel selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les oxydes des métaux de transition des groupes 1b à 7b, du groupe 8 ou du groupe des lanthanides de la classification  
25 périodique,
- (ii) les oxydes d'aluminium, de bore, de silicium, d'étain, de titane, de cérium ou de tungstène, et
- (iii) les phosphates d'aluminium.

De préférence, le composé organométallique est choisi dans  
30 le groupe constitué par :

(1) les alkylsilanes, les alkyltitanates ou alkylzirconates répondant à l'une des formules suivantes :





dans lesquelles :

M représente Si, Ti ou Zr,

5 n représente la valence du métal,

R<sub>1</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle, un radical aryle substitué ou non, lesdits radicaux R et R' pouvant être substitués par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé tels que par exemple des groupes à insaturation éthylénique ((méth)acrylique, vinylique,...), des groupes halogénés, hydroxylés, carboxylés, thiols, époxy, esters, uréthannes, urées, amines, acides aminés, polypeptides, etc..., lesdits radicaux R et R' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif choisi, par exemple, parmi un groupe colorant, un groupe photochromique, un groupe filtrant les radiations UV-A et/ou les radiations UV-B, un groupe promoteur d'adhésion sur les matières kératiniques (groupes amides, uréthannes, urées, hydroxyles, carboxyles, acides aminés ou polypeptides), un groupe facilitant le démaquillage, un groupe bactéricide, un groupe chélatant en particulier pouvant complexer des cations multivalents, un hydroxyacide, un neuro-suppresseur, un groupe anti-chute des cheveux, un groupe antioxydant, un groupe anti-radicaux libres, ou un groupe porteur de vitamine ; et

(2) les alkylsilanes, alkyltitanates ou alkylzirconates chélatés répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

M, R<sub>1</sub> et n ont les mêmes significations que ci-dessus pour les



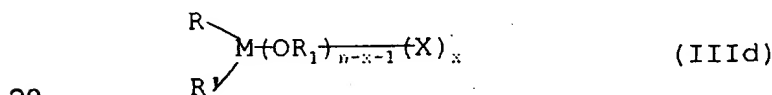
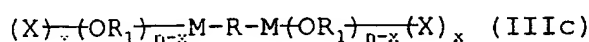
formules (I),

b représente le degré de complexation du ligand X,

x est le nombre de ligands complexants, et

X représente un ligand ou un groupe chélatant mono- ou  
 5 polydentate pouvant être lié par covalence à un groupe  
 susceptible de réagir avec le polymère organique ou siliconé tel  
 que par exemple des groupes à insaturation éthylénique  
 ((méth)acrylique, vinylique), des groupes halogénés, hydroxylés,  
 carboxylés, thiols, époxy, esters, amines, urées, uréthannes, le  
 10 groupe acétoacétate (ACAC) ou un groupe dérivant de l'EDTA et  
 ses dérivés, ledit groupe chélatant pouvant aussi comporter un  
 groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tels que ceux  
 définis ci-dessus.

Parmi les composés de formule (II) ci-dessus, on peut tout  
 15 particulièrement mentionner ceux répondant aux formules (IIIa) à  
 (IIId) suivantes :



dans lesquelles :

M, X, R, R', R<sub>1</sub>, n et x ont les mêmes significations que ci-  
 dessus pour les formules (I) et (II).

Les groupes chélatants X peuvent être choisis parmi les  
 25 acides carboxyliques, les β-cétones, les β-dicétones, les β-  
 cétoesters, les β-cétoamines, les α- et β-hydroxyacides, les  
 aminoacides de préférence β-hydroxylés, l'acide salicylique et  
 ses dérivés. On peut citer en particulier  
 l'acétoacétoxyéthylméthacrylate, l'α-hydroxyméthacrylate de  
 30 méthyle, l'ε-N-méthacryloyl-L-lysine, l'acide méthacrylamino-4-  
 ou -5-salicylique.

Parmi les composés organométalliques particulièrement préférés selon l'invention, on peut notamment citer le tétraéthoxysilane, le tétraisopropylorthotitanate, le tétrapropylzirconate, le méthyltriéthoxysilane, le tétraéthoxide  
5 de titane, le tétrabutoxide de titane, le triéthoxide de fer ou le triéthoxide de tungstène.

Le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé de la composition du type sol/gel selon l'invention peut être du type aléatoire, séquencé et/ou greffé, et est de préférence choisi  
10 dans le groupe constitué par :

- (a) les homopolymères et les copolymères d'alkyloxazoline tel que le poly(2-éthyl-2 oxazoline) ;
- (b) les homopolymères et copolymères résultant de la copolymérisation d'acide (méth)acrylique, d'acide crotonique,  
15 d'acide maléïque, d'acide itaconique, d'acide styrène sulfonique, d'acide acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, de méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et d'acide vinylphosphonique ;
- (c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou  
20 méthacryliques et leurs copolymères avec des monomères choisis parmi les acides insaturés carboxyliques, sulfoniques ou phosphoniques, les esters ou éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués tels que l'hydroxystyrène, les fluoro- ou perfluorooléfines, les (méth)acrylates de  
25 perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés tels que les éthers vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (d) les homopolymères et copolymères de l'alcool vinylique ;
- (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou  
30 allyliques et/ou méthallyliques et leurs copolymères avec des monomères choisis parmi les acides carboxyliques, sulfoniques ou phosphoniques insaturés, les esters ou éthers vinyliques, les oléfines, le styrène et les styrènes substitués tels que l'hydroxystyrène, les fluoro- ou perfluorooléfines, les

- (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés tels que les éthers vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- 5 (f) les polyéthers tels que les homopolymères et copolymères d'oxyde de méthylène, d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou d'oxyde de tétraméthylène ;
- (g) les polyesters aromatiques et/ou aliphatiques et les polyesters obtenus par ouverture de cycles tels que
- 10 poly(caprolactone), de polylactide, de polyglycolide et leurs copolymères ;
- (h) les homo- et copolyoléfines et les homo- et copolycyclooléfines telles que les polyéthylènes, les copolymères éthylène/acétate de vinyle, éthylène/ $\alpha$ -oléfine, éthylène/
- 15 cyclooléfine, éthylène/ester (méth)acrylique et les homo- et copolymères de polypropylène, polybutène, polyisobutène et polynorbornène ;
- (i) les polyamides, les polyesteramides et les polyétheramides ;
- (j) les polyuréthanes et les polyurées pouvant comportant des
- 20 séquences polyéthers, polyesters et/ou polyorganosiloxanes, éventuellement porteurs de groupes fluorés ;
- (k) les polymères fluorés tels que les produits vendus par la Société Ausimont sous la dénomination de "Fomblin®" (perfluoropolyéther) ;
- 25 (l) les polymères naturels et des polymères naturels modifiés tels que les dérivés éthers et/ou esters de cellulose ou d'amidon, les polysaccharides, les glycosaminoglucanes et les oligosaccharides, les gommes naturelles telles que les gommes de guar hydroxyalkylées telles que celles hydroxypropylées, les
- 30 gommes de guar hydroxypropylées à fonctions carboxyliques ou quaternisées, la gomme de caroube, la gomme de xanthane, les carragénanes, les pectines, les alginates, les polypeptides ou les protéines telles que le collagène, l'élastine, la gélatine ou la kératine ;

- (m) les polyorganosiloxanes tels que les polydiméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polyphénylsiloxanes, les polyorganosiloxanes substitués latéralement ou en bout de chaîne par des groupes acides aminés, des chaînes polyoxyéthylènes, des  
5 groupes amino ou polyamino, des groupes hydroxy, des groupes acides carboxyliques, des chaînes alkyles, des greffons ou séquences vinyliques ou acryliques, des greffons ou séquences fluorés ou perfluorés ;
- (n) les polyorganophosphazènes ;
- 10 (o) les polysilanes, les polycarbosilanes ou polysilazanes ; et
- (p) leurs mélanges.

Selon une forme de réalisation particulière, les homo et copolymères hydrocarbonés tels qu'énumérés ci-dessus peuvent être séquencés et/ou greffés par des chaînes polysiloxanes.

- 15 Les polymères organiques ou siliconés peuvent également comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tel que ceux énumérés ci-dessus.

Si, parmi les polymères organiques ou siliconés énumérés ci-dessus, certains ne sont pas fonctionnalisés, ceux-ci peuvent  
20 l'être soit par réaction au sein même de la composition tels que par exemple les polyorganosiloxanes, soit par réaction préalable par les méthodes usuelles avant la formation de la composition.

Parmi les polymères organiques ou siliconés particulièrement préférés selon l'invention, on peut notamment  
25 citer la poly(2-éthyl-2-oxazoline), le copolymère acétate de vinyle/4-tertiobutyl benzoate de vinyle/acide crotonique (65/25/10%), les polydiméthylsiloxane-diols, le polyéthylène-glycol, l'alcool polyvinylique ou la polyvinylpyrrolidone.

La quantité d'eau présente dans la composition selon  
30 l'invention doit être, comme indiqué ci-dessus, telle qu'elle puisse permettre l'hydrolyse du composé organométallique. Son pH, qui peut être acide ou basique (de 1 à 12), sera fonction de la nature du composé organométallique présent dans la composition.

Ainsi, lorsque l'on utilise, en tant que composé organométallique, un alkyl titanate ou alkyl zirconate, le pH de l'eau est acide, de préférence inférieur ou égal à 3.

L'alcool, lorsqu'il est présent, est choisi de préférence  
5 parmi les alcools aliphatiques inférieurs, linéaires ou ramifiés, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tels que l'éthanol ou l'isopropanol.

Selon l'invention, le rapport en poids du composé organométallique au polymère organique ou siliconé est généralement compris entre environ 9:1 et 1:9 et de préférence  
10 entre 8:2 et 2:8.

Ces rapports sont relativement larges car, dans certaines applications cosmétiques ou dermatologiques, la phase minérale du matériau hybride devra être prépondérante par rapport à la phase organique ou inversement.

15 Ainsi, lorsque la composition est destinée à un usage capillaire pour le maintien et/ou la coloration des cheveux, la phase minérale du matériau hybride est généralement comprise entre 10 et 99 %, et de préférence entre 20 et 75 %.

Dans les produits de maquillage tels que les mascaras, la phase  
20 minérale est généralement comprise entre 10 et 99 %, et de préférence entre 30 et 90 %.

Dans les vernis à ongles, incolores ou colorés, la phase minérale du matériau hybride est généralement comprise entre 50 et 99 %, et de préférence entre 60 et 90 %.

25 Enfin, lorsque la composition est destinée à une application sur la peau en tant qu'anti-rides, la phase minérale est généralement comprise entre 5 et 99 %, et de préférence entre 10 et 70 %.

Lorsque la composition selon l'invention contient un  
30 précurseur du polymère organique ou siliconé, il s'agit essentiellement d'un ou plusieurs monomères susceptibles de conduire à un polymère organique ou siliconé fonctionnalisé par polymérisation de doubles liaisons insaturées ou par polycondensation lors de l'application de la composition.

La polymérisation peut être initiée de façon classique par voie thermique en présence d'amorces radicalaires classiques, par irradiation par des radiations UV, par des faisceaux d'électrons par voie ionique (cationique ou anionique) ou par  
5 toute méthode connue de polymérisation.

Bien que ce mode particulier de réalisation puisse être mis en œuvre selon l'invention, on préfère néanmoins, pour des raisons pratiques, utiliser un polymère organique ou siliconé fonctionnalisé déjà formé.

10 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition peut contenir des actifs cosmétiques ou dermatologiques qui, lors de la formation du matériau hybride, seront inclus dans la matrice dudit matériau. Parmi ces différents actifs, on peut citer par exemple des colorants, des  
15 pigments organiques ou minéraux, colorés ou non, des filtres solaires UV-A et/ou UV-B, des enzymes, des amincissants, des hydratants, des vitamines, des  $\alpha$ -hydroxyacides, etc...

Par ailleurs, la compositions selon l'invention peut également contenir divers additifs usuels en cosmétiques et en  
20 dermatologie, sous réserve toutefois que ces additifs ne puissent interférer avec les autres constituants de la composition.

La composition selon l'invention telle que définie précédemment peut être utilisée comme produit capillaire  
25 notamment pour le maintien ou la mise en forme de la coiffure. Elle peut en outre apporter une coloration aux cheveux et/ou en assurer la protection contre les effets des radiations UV tout en apportant des propriétés de maintien ou de fixation.

En effet, comme ceci a été précisé ci-dessus, le matériau  
30 hybride réticulé, lors de sa formation, peut inclure divers actifs tels que des pigments organiques ou minéraux et/ou des filtres UV.

La composition capillaire est de préférence sous forme d'une lotion pour la mise en plis ou le brushing, ou sous forme

d'un gel. Lorsque la composition est sous forme d'une lotion, celle-ci peut être conditionnée dans un vaporisateur, dans un flacon-pompe ou encore dans un récipient aérosol en présence d'un gaz propulseur cosmétique usuel en vue d'obtenir soit un  
5 spray soit une mousse.

La composition selon l'invention peut être également utilisée comme produit de soin, de traitement ou de protection de la peau en particulier en tant que produit solaire de longue durée dans la mesure où le revêtement en matériau hybride  
10 réticulé a une bonne résistance à l'eau et aux bains de mer. Selon cette forme de réalisation, le matériau hybride réticulé contient, inclus, un ou plusieurs filtres UV.

La composition selon l'invention peut être en outre un produit de maquillage des yeux tel qu'un mascara ou un eye-  
15 liner, ou encore un produit pour les ongles tel qu'un vernis à ongles coloré pour le maquillage des ongles, ou un vernis incolore de base ou de soins des ongles.

Lorsque la composition se présente sous forme d'un produit de maquillage des yeux ou d'un vernis à ongles coloré, les  
20 pigments organiques et/ou minéraux se trouvent également à l'état inclus dans le matériau hybride réticulé.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de la composition selon l'invention dans un procédé de traitement des cheveux, en vue de leur maintien et/ou  
25 coloration.

Selon un mode de réalisation de ce procédé, on applique sur les cheveux une composition selon l'invention, de préférence sous forme d'un spray, soit à l'aide d'un flacon pompe soit à l'aide d'un aérosol. Après pulvérisation sur l'ensemble de la  
30 chevelure, on laisse agir la composition jusqu'à évaporation du ou des solvant(s) en procédant éventuellement à un séchage.

Les cheveux peuvent être mis dans la forme souhaitée soit avant l'application soit immédiatement après.

Le temps de séchage peut être variable et est fonction de

la nature de la composition appliquée sur la chevelure.

Si des moyens de déformation sont utilisés, ceux-ci sont alors éliminés. Les cheveux, après peignage, sont brillants et présentent une belle ondulation. Même après plusieurs lavages à l'eau et à l'aide de shampooings, l'ondulation initiale des  
5 cheveux est conservée. Ceci démontre le caractère irréversible de la fixation par adhérence du matériau hybride sur la surface des cheveux.

Lorsque la composition contient au moins un colorant et/ou pigment capillaire, celui-ci peut se trouver être inclus dans le  
10 matériau hybride lors de la réaction sol/gel sur les cheveux de telle sorte que la coloration conférée aux cheveux ne se trouve pas être modifiée par des lavages à l'eau ou à l'aide de shampooings successifs.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation de la composition telle que définie précédemment dans un procédé de maquillage des cils.  
15

Selon ce procédé, on applique à l'aide d'une brosse à mascara une quantité suffisante de la composition en lissant  
20 soigneusement les cils. Après un temps de séchage variable en fonction de la composition, les cils ont un aspect brillant, le maquillage ayant une bonne résistance à l'eau et à l'humidité ambiante.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus, dans un procédé de  
25 maquillage ou de soins des ongles.

Selon ce procédé, on applique sur la surface des ongles, à l'aide d'un pinceau, une fine couche de la composition de l'invention, celle-ci pouvant être incolore ou colorée. On  
30 laisse sécher les ongles pendant un laps de temps variable en fonction de la nature de la composition et l'on constate que le film de revêtement déposé sur les ongles présente une excellente brillance et une bonne dureté en surface. Par ailleurs, ce film est résistant aux lavages à l'eau, aux détergents et aux



solvants organiques usuels en cosmétique. Lorsque la composition de vernis selon l'invention contient au moins un colorant et/ou pigment, celui-ci peut se trouver être inclus dans le matériau de revêtement hybride de telle sorte que l'on constate aucune  
5 variation de la couleur dans le temps même si la substance colorante est soluble dans l'eau ou dans les solvants organiques usuels.

Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus dans un procédé de  
10 traitement ou de soins de la peau et plus particulièrement dans un procédé anti-rides.

Selon ce procédé, la composition selon l'invention est soigneusement appliquée sur les parties de la peau où l'on souhaite obtenir une atténuation des rides notamment présentes  
15 autour des yeux. La composition peut être appliquée par tout moyen approprié en une couche fine et conduit, après évaporation du ou des solvant(s), à la formation d'un film transparent invisible exerçant un effet tenseur dissipant visuellement les rides.

20 On va maintenant donner à titre d'illustration, plusieurs exemples de compositions selon l'invention et de mise en œuvre de celles-ci.

#### EXEMPLES

25

##### EXEMPLE 1 : Vernis à ongles

Un vernis à ongles selon l'invention est obtenu en procédant au mélange des ingrédients suivants :

30

- Tétraéthoxysilane ..... 53,4 %
- Poly(2-éthyl-2-oxazoline) en solution à 50 % dans l'éthanol... 19,0 %
- Ethanol absolu..... 11,8 %
- Eau (pH = 1)..... 9,2 %

- Oxyde de fer/propylène glycol (50/50) ..... 4,6 %
- Oxyde de titane/propylène glycol (50/50) ..... 2,0 %

5 Ce vernis à ongles est obtenu par mélange du tétraéthoxysilane dans l'éthanol absolu et addition de l'eau amenée à pH = 1 (addition d'acide chlorhydrique).

Après avoir laissé réagir pendant 30 minutes sous agitation, on ajoute la poly(2-éthyl-2-oxazoline) en solution à 50 % dans l'éthanol et l'on poursuit l'agitation pendant 10 15 minutes. On ajoute enfin l'oxyde de fer dans le propylène glycol et poursuivi l'agitation 30 minutes et, ajoute enfin l'oxyde de titane dans le propylène glycol toujours sous agitation pendant environ 30 minutes.

15 On obtient ainsi un vernis qui s'applique aisément sur la surface des ongles et conduit après séchage à la formation d'un film homogène, brillant et présentant une excellente rémanence à l'eau, aux détergents ainsi qu'à l'alcool.

Il présente par ailleurs une excellente résistance à la rayure.

20

#### EXEMPLE 2 : Vernis à ongles

Un vernis à ongles selon l'invention est obtenu à l'aide des ingrédients suivants :

25

- Tétraisopropylorthotitanate ..... 33,9 %
- Polydiméthylsiloxane-diol ..... 41,4 %
- Ethanol absolu ..... 18,3 %
- Eau (pH = 1) ..... 0,4 %
- 30 - Oxyde de fer/propylène glycol (50/50) ..... 4,0 %
- Oxyde de titane/propylène glycol (50/50) ..... 2 %

Ce vernis est obtenu selon le même mode opératoire que celui décrit ci-dessus à l'exemple 1 et conduit par application

sur la surface des ongles à un film homogène et brillant présentant par ailleurs une excellente rémanence à l'eau, aux détergents et à l'alcool.

5 EXEMPLE 3 : Composition fixatrice colorée pour les cheveux

Cette composition est préparée de la façon suivante :

10 10,4 g de diéthoxydiméthoxysilane sont dilués dans 4,6 g d'éthanol et on ajoute ensuite 0,6 g d'eau à pH=1 (addition d'acide chlorhydrique). Après agitation (1 mn environ), on ajoute 14 g de tétrapropyl zirconate en solution à 70 % dans le propanol puis 5,2 g de polydiméthylsiloxane-diol (poids moléculaire moyen=550). Après agitation pendant 30 minutes, on ajoute à la solution 0,15 g de Rhodamine 101 diluée dans 1 g  
15 d'éthanol. L'extrait sec de la solution est alors amené à 25 % par addition d'une huile de silicone volatile (D5 de la Société Dow Corning). On ajoute alors 2,5 g de la silicone  $\alpha$ - $\omega$  hydroxy/oxo (viscosité 6500 cSt) de la Société Dow Corning.

20 La solution finale obtenue est alors conditionnée dans un récipient approprié pour une pulvérisation sur les cheveux.

Après pulvérisation et séchage des cheveux, on observe que ceux-ci ont un toucher naturel et sont uniformément colorés et brillants.

25 Même après plusieurs lavages à l'eau ou à l'aide d'un shampoing, la coloration initiale des cheveux persiste.

EXEMPLE 4 : Mascara

30 Une composition sous forme de mascara est obtenue à l'aide des ingrédients suivants :

- Tétraéthoxysilane .....	28,9 %
- Méthyltriéthoxysilane .....	28,9 %

- Poly(2-éthyl-2-oxazoline) en solution à 50 %  
dans l'éthanol..... 9,4 %
- Ethanol absolu..... 13,9 %
- Eau (pH = 1)..... 9,45 %
- 5 - Oxyde de fer/propylène glycol (50/50)..... 9,45 %

Ce mascara est obtenu en procédant au mélange du tétraéthoxysilane, du méthyltriéthoxysilane et de l'éthanol absolu auquel on ajoute ensuite l'eau amenée à pH = 1 (addition  
10 d'acide chlorhydrique). On laisse réagir pendant 30 minutes sous agitation et on ajoute ensuite la poly(2-éthyl-2-oxazoline) en solution à 50 % dans l'éthanol et l'on poursuit l'agitation pendant environ 15 minutes. On ajoute ensuite l'oxyde de fer dans le propylène glycol et poursuit l'agitation 30 minutes. Ce  
15 mascara, par application à l'aide d'une brosse sur les cils, conduit, après évaporation des composants volatils, à la formation d'un film, homogène, brillant et rémanent à l'eau.

#### EXEMPLE 5 : Composition anti-rides

20

Cette composition anti-rides selon l'invention est obtenue à partir des ingrédients suivants :

- Tétraisopropylorthotitanate..... 20,2 %
- 25 - Polydiméthylsiloxane-diol..... 27,7 %
- Diéthoxydiméthylsilane..... 47,2 %
- Ethanol absolu..... 8,0 %
- Eau (pH = 1)..... 0,9 %

30

Cette composition anti-rides est obtenue en diluant le diéthoxydiméthylsilane dans 80 % de l'éthanol et l'on ajoute ensuite l'eau amenée à pH = 1 (addition d'acide chlorhydrique) et l'on agite pendant environ 1 minute.

On ajoute ensuite le tétraisopropylorthotitanate sous

agitation et ajoute enfin le polydiméthylsiloxane-diol sous agitation pendant environ 30 minutes.

On obtient ainsi une composition fluide qui, lorsqu'elle est appliquée sous forme d'une couche mince sur les rides  
5 entourant les yeux, conduit après évaporation des composants volatils à la formation d'un film transparent et invisible qui exerce un effet tenseur (effet d'étirement) atténuant ainsi de façon perceptible les rides du contour des yeux.

10 EXEMPLE 6 : Composition fixatrice pour cheveux

Cette composition est préparée de la façon suivante :

10,4 g de tétraéthoxysilane sont dilués dans 2,3 g d'éthanol et on ajoute ensuite 2 g d'eau permutée et 2,5 ml  
15 d'HCl 1N. Après agitation et homogénéisation, on ajoute 3,85 g d'une solution alcoolique à 30 % du copolymère acétate de vinyle/4-tertiobutyl benzoate de vinyle/acide crotonique (65/25/10% en poids) de poids moléculaire au sommet de pic GPC égal à 110.000 (décrit dans FR-A-2439798) et neutralisé par de  
20 l' amino-2 méthyl-2 propanol. On ajoute ensuite 20 g d'éthanol pour dilution finale, et agite.

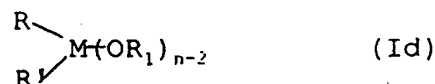
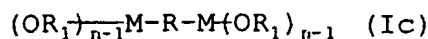
La solution finale obtenue est alors conditionnée dans un flacon pompe et l'on procède alors à sa vaporisation sur des cheveux préalablement mis en forme.

25 Après séchage, les cheveux sont brillants, se démêlent facilement et présentent une belle ondulation.

Les cheveux, même après plusieurs lavages à l'aide d'un shampoing constitué par 15 % de lauryléther sulfate de sodium et 3 % de cocoylbétaine et rinçage à l'eau conservent la forme  
30 initiale qui leur avait été donnée et restent brillants.

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée à former un revêtement, sur un substrat kératinique, en un matériau hybride réticulé, caractérisée par le fait que ladite composition est du type sol/gel et est obtenue par mélange :
- (a) d'au moins un composé organométallique,
  - (b) d'au moins un polymère organique fonctionnalisé ou d'un précurseur dudit polymère, ou d'au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou d'un précurseur dudit polymère, ce dernier précurseur étant différent de (a),
  - (c) d'une quantité d'eau suffisante pour hydrolyser le composé organométallique, et
  - (d) éventuellement d'au moins un alcool,
- ledit revêtement étant du type non-réversible.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé organométallique est choisi dans le groupe constitué par :
- (i) les oxydes des métaux de transition des groupes 1b à 7b, du groupe 8 ou du groupe des lanthanides de la classification périodique,
  - (ii) les oxydes d'aluminium, de bore, de silicium, d'étain, de titane, de cérium ou de tungstène, et
  - (iii) les phosphates.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le composé organométallique est choisi dans le groupe constitué par :
- (1) les alkylsilanes, les alkyltitanates ou alkylzirconates répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

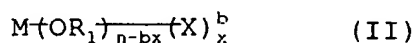
M représente Si, Ti ou Zr,

n représente la valence du métal,

R<sub>1</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,  
 5 de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical  
 alkyle, linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle, un radical  
 aryle substitué ou non, lesdits radicaux R et R' pouvant être  
 substitués par des groupes susceptibles de réagir avec le  
 10 polymère organique ou siliconé et pouvant comporter en plus un  
 groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif ; et

(2) les alkylsilanes, alkyltitanates ou alkylzirconates chélatés  
 répondant à la formule suivante :



15 dans laquelle :

M, R<sub>1</sub> et n ont les mêmes significations que ci-dessus pour les  
 formules (I),

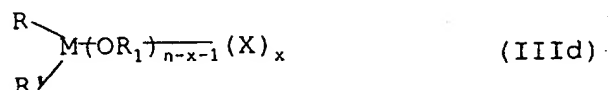
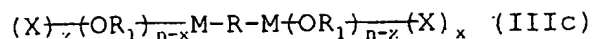
b représente le degré de complexation du ligand X,

x est le nombre de ligands complexants, et

20 X représente un ligand ou un groupe chélatant mono- ou  
 polydentate pouvant être lié par covalence à un groupe  
 susceptible de réagir avec le polymère organique ou siliconé tel  
 que par exemple des groupes à insaturation éthylénique  
 ((méth)acrylique, vinylique), des groupes halogénés, hydroxylés,  
 25 carboxylés, thiols, époxy, esters, amines, urées, uréthannes, le  
 groupe acétoacétate (ACAC) ou un groupe dérivant de l'EDTA et  
 ses dérivés, ledit groupe chélatant pouvant aussi comporter un  
 groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par  
 30 le fait que les alkylsilanes, alkyltitanates ou alkylzirconates  
 chélatés répondent à l'une des formules suivantes :





dans lesquelles :

M, X, R, R', R<sub>1</sub>, n et x ont les mêmes significations que celles  
5 données pour les formules (I) et (II) de la revendication 3.

5. Composition selon la revendication 3 ou 4, caractérisée  
par le fait que les radicaux R et R' sont substitués par un  
groupe choisi parmi les groupes à insaturation éthylénique, les  
groupes halogénés, hydroxylés, carboxylés, thiols, époxy,  
10 esters, amines, acides aminés et polypeptides.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 3  
à 5, caractérisée par le fait que le groupe chélatant est lié  
par covalence à un groupe, susceptible de réagir avec le  
polymère organique ou siliconé, choisi parmi les groupes à  
15 insaturation éthylénique, les groupes halogénés, hydroxylés,  
carboxylés, thiols, époxy, esters, amides, uréthanes et urées.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 3  
à 6, caractérisée par le fait que le groupe chélatant X est  
choisi parmi les acides carboxyliques, les β-cétones, les β-  
20 dicétones, les β-cétoesters, les β-cétoaminés, les α- et β-  
hydroxyacides éventuellement β-hydroxylés, l'acide salicylique  
et ses dérivés.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1  
à 7, caractérisée par le fait que le composé organométallique  
25 est choisi dans le groupe constitué par le tétraéthoxysilane, le  
tétraisopropylorthotitanate, le tétrapropylzirconate, le  
méthyltriéthoxysilane, le tétraéthoxide de titane, le  
tétrabutoxide de titane, le triéthoxide de fer et le triéthoxide  
de tungstène.

30 9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par  
le fait que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est  
du type aléatoire, séquencé et/ou greffé et est choisi dans le



groupe constitué par :

- (a) les homopolymères et les copolymères d'alkyloxazoline ;
- (b) les homopolymères et copolymères de monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, l'acide crotonique, l'acide maléïque, 5 l'acide itaconique, l'acide styrène sulfonique, l'acide acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, le méthacrylate de 2-sulfoéthyle, l'acide vinylsulfonique et l'acide vinyl phosphonique ;
- (c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou 10 méthacryliques et leurs copolymères avec des monomères choisis parmi les acides insaturés carboxyliques, sulfoniques ou phosphoniques, des esters ou éthers vinyliques, des oléfines, le styrène, les styrènes substitués, des fluoro- ou perfluorooléfines, des méth(acrylates) de perfluoroalkyle, des 15 composés vinyliques fluorés et des organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (d) les homopolymères et les copolymères de l'alcool vinylique ;
- (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques et leurs copolymères avec des 20 monomères choisis parmi les acides insaturés carboxyliques, sulfoniques ou phosphoniques, des esters ou éthers vinyliques, des oléfines, le styrène et les styrènes substitués, des fluoro- ou perfluorooléines, des méth(acrylates) de perfluoroalkyle, des composés vinyliques fluorés et des organosilanes, 25 organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (f) les polyéthers ;
- (g) les polyesterers ;
- (h) les homo- et copolyoléfines ou cyclooléfines ;
- (i) les polyamides et les polyesteramides ;
- 30 (j) les polyuréthannes et les polyurées pouvant comporter des séquences polyéthers, polyesterers, et/ou polyorganosiloxanes ;
- (k) les polymères fluorés ;
- (l) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés ;
- (m) les polyorganosiloxanes ;

(n) les polyorganophosphazènes ;

(o) les polysilanes, les polycarbosilanes ou polysilazanes ; et

(p) leurs mélanges.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par  
5 le fait que le polymère organique ou siliconé est choisi dans le  
groupe constitué par la poly(2-éthyl-2-oxazoline), le copolymère  
acétate de vinyle/4-tertiobutyl benzoate de vinyle/acide  
crotonique (65/25/10 %), les polydiméthylsiloxane-diols, le  
polyéthylène-glycol, l'alcool polyamylique et la  
10 polyvinylpyrrolidone.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée par  
le fait que le pH de l'eau est de préférence compris entre 1 et  
12.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par  
15 le fait que lorsque le composé organométallique est un  
alkyltitanate ou alkylzirconate, le pH de l'eau est inférieur ou  
égal à 3.

13. Composition selon la revendication 1, caractérisée par  
le fait que l'alcool est un alcool aliphatique inférieur,  
20 linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1  
à 10, caractérisée par le fait que le rapport en poids du  
composé organométallique au polymère organique ou siliconé est  
généralement compris entre 9:1 et 9:1, et de préférence entre  
25 8:2 et 2:8.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre  
au moins un actif cosmétique ou dermatologique choisi dans le  
groupe constitué par les colorants, les pigments organiques ou  
30 minéraux, colorés ou non, les filtres solaires UV-A et/ou UV-B,  
des enzymes, des amincissants, des hydratants, des vitamines et  
des  $\alpha$ -hydroxyacides.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre

au moins un additif usuel en cosmétique ou en dermatologie.

17. Procédé pour le maintien et/ou la coloration des cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer par pulvérisation sur l'ensemble de la chevelure une composition  
5 selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 et que l'on laisse agir ensuite la composition jusqu'à évaporation du ou des solvant(s).

18. Procédé selon la revendication 17 pour la coloration des cheveux, caractérisé par le fait que ladite composition  
10 contient au moins un colorant et/ou pigment.

19. Procédé selon les revendications 17 et 18, caractérisé par le fait qu'après avoir laissé agir la composition, on procède à un séchage de la chevelure.

20. Procédé de maquillage des cils, caractérisé par le fait  
15 qu'il consiste à appliquer sur les cils, à l'aide d'une brosse à mascara, une quantité suffisante d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 et que l'on laisse agir et sécher la composition par évaporation du ou des solvant(s).

21. Procédé de maquillage ou de soin des ongles,  
20 caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la surface des ongles, à l'aide d'un pinceau, une couche de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 et que l'on laisse agir ensuite la composition jusqu'à évaporation du ou des solvant(s).

22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé  
25 par le fait que ladite composition contient au moins un colorant et/ou pigment.

23. Procédé de traitement ou de soin des rides de la peau, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les  
30 parties de la peau à traiter une fine couche d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, et à laisser agir la composition jusqu'à évaporation du ou des solvant(s).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00682

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/48 A61K7/06 A61K7/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 281 034 A (YAMAMOTO TOHRU) 7 September 1988 see the whole document ---	1-23
A	EP 0 117 360 A (DOW CORNING) 5 September 1984 see the whole document ---	1-23
A	EP 0 113 992 A (DOW CORNING) 25 July 1984 see the whole document ---	1-23
A	WO 94 07947 A (DU PONT) 14 April 1994 cited in the application see the whole document ---	1-23
A	US 4 921 942 A (BERNHARDT RANDAL J ET AL) 1 May 1990 see the whole document ---	1-23



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 1998

Date of mailing of the international search report

14/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités. avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 921 942 A (BERNHARDT RANDAL J ET AL) 1 mai 1990 voir le document en entier ---	1-23
A	EP 0 220 934 A (STEPAN CO) 6 mai 1987 voir le document en entier ---	1-23
A	EP 0 277 244 A (SHISEIDO CO LTD) 10 août 1988 voir le document en entier -----	1-23

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. n de Internationale No

PCT/FR 98/00682

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0281034 A	07-09-1988	JP 2566386 B	25-12-1996
		JP 7268383 A	17-10-1995
		JP 2588236 B	05-03-1997
		JP 64000161 A	05-01-1989
		US 4880851 A	14-11-1989
		US 4988744 A	29-01-1991
		US 4980392 A	25-12-1990
		US 4987161 A	22-01-1991
		US 5075350 A	24-12-1991
		US 5387622 A	07-02-1995
		JP 2619905 B	11-06-1997
		JP 64000126 A	05-01-1989
		DE 3854796 D	01-02-1996
		DE 3854796 T	02-05-1996
		EP 0287877 A	26-10-1988
		JP 1026640 A	27-01-1989
		JP 2619910 B	11-06-1997
		US 4889876 A	26-12-1989
EP 0117360 A	05-09-1984	JP 59176205 A	05-10-1984
EP 0113992 A	25-07-1984	CA 1204244 A	06-05-1986
		JP 1516712 C	07-09-1989
		JP 59130807 A	27-07-1984
		JP 63065045 B	14-12-1988
		US 4487883 A	11-12-1984
WO 9407947 A	14-04-1994	US 5412016 A	02-05-1995
		AT 150778 T	15-04-1997
		DE 69309291 D	30-04-1997
		DE 69309291 T	07-08-1997
		EP 0662102 A	12-07-1995
		JP 8501823 T	27-02-1996
US 4921942 A	01-05-1990	US 4724174 A	09-02-1988
EP 0220934 A	06-05-1987	US 4675422 A	23-06-1987
		CA 1248093 A	03-01-1989
		JP 62099385 A	08-05-1987
		US 4724174 A	09-02-1988

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No

PCT/FR 98/00682

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 220 934 A (STEPAN CO) 6 May 1987 see the whole document ---	1-23
A	EP 0 277 244 A (SHISEIDO CO LTD) 10 August 1988 see the whole document -----	1-23

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ii. national Application No

PCT/FR 98/00682

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0281034 A	07-09-1988	JP	2566386 B	25-12-1996		
		JP	7268383 A	17-10-1995		
		JP	2588236 B	05-03-1997		
		JP	64000161 A	05-01-1989		
		US	4880851 A	14-11-1989		
		US	4988744 A	29-01-1991		
		US	4980392 A	25-12-1990		
		US	4987161 A	22-01-1991		
		US	5075350 A	24-12-1991		
		US	5387622 A	07-02-1995		
		JP	2619905 B	11-06-1997		
		JP	64000126 A	05-01-1989		
		DE	3854796 D	01-02-1996		
		DE	3854796 T	02-05-1996		
		EP	0287877 A	26-10-1988		
		JP	1026640 A	27-01-1989		
		JP	2619910 B	11-06-1997		
		US	4889876 A	26-12-1989		
		<hr/>				
		EP 0117360 A	05-09-1984	JP	59176205 A	05-10-1984
<hr/>						
EP 0113992 A	25-07-1984	CA	1204244 A	06-05-1986		
		JP	1516712 C	07-09-1989		
		JP	59130807 A	27-07-1984		
		JP	63065045 B	14-12-1988		
		US	4487883 A	11-12-1984		
<hr/>						
WO 9407947 A	14-04-1994	US	5412016 A	02-05-1995		
		AT	150778 T	15-04-1997		
		DE	69309291 D	30-04-1997		
		DE	69309291 T	07-08-1997		
		EP	0662102 A	12-07-1995		
		JP	8501823 T	27-02-1996		
<hr/>						
US 4921942 A	01-05-1990	US	4724174 A	09-02-1988		
<hr/>						
EP 0220934 A	06-05-1987	US	4675422 A	23-06-1987		
		CA	1248093 A	03-01-1989		
		JP	62099385 A	08-05-1987		
		US	4724174 A	09-02-1988		



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. Recherche Internationale No  
PCT/FR 98/00682

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 A61K7/48 A61K7/06 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 281 034 A (YAMAMOTO TOHRU) 7 septembre 1988 voir le document en entier ---	1-23
A	EP 0 117 360 A (DOW CORNING) 5 septembre 1984 voir le document en entier ---	1-23
A	EP 0 113 992 A (DOW CORNING) 25 juillet 1984 voir le document en entier ---	1-23
A	WO 94 07947 A (DU PONT) 14 avril 1994 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-23
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 septembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/09/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. National Application No

PCT/FR 98/00682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0277244 A	10-08-1988	JP 6096447 B	30-11-1994
		JP 63030313 A	09-02-1988
		JP 1698140 C	28-09-1992
		JP 3065183 B	09-10-1991
		JP 63043665 A	24-02-1988
		JP 7005292 B	25-01-1995
		JP 63050311 A	03-03-1988
		JP 1847503 C	07-06-1994
		JP 63051310 A	04-03-1988
		JP 1934196 C	26-05-1995
		JP 6062288 B	17-08-1994
		JP 63064912 A	23-03-1988
		JP 1813372 C	27-12-1993
		JP 5024885 B	09-04-1993
		JP 63066111 A	24-03-1988
		JP 1982832 C	25-10-1995
		JP 7017371 B	01-03-1995
		JP 63064913 A	23-03-1988
		DE 3750576 D	27-10-1994
		DE 3750576 T	27-04-1995
		WO 8800572 A	28-01-1988
		US 5165915 A	24-11-1992

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Classe Internationale No

PCT/FR 98/00682

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0277244 A	10-08-1988	JP 6096447 B	30-11-1994
		JP 63030313 A	09-02-1988
		JP 1698140 C	28-09-1992
		JP 3065183 B	09-10-1991
		JP 63043665 A	24-02-1988
		JP 7005292 B	25-01-1995
		JP 63050311 A	03-03-1988
		JP 1847503 C	07-06-1994
		JP 63051310 A	04-03-1988
		JP 1934196 C	26-05-1995
		JP 6062288 B	17-08-1994
		JP 63064912 A	23-03-1988
		JP 1813372 C	27-12-1993
		JP 5024885 B	09-04-1993
		JP 63066111 A	24-03-1988
		JP 1982832 C	25-10-1995
		JP 7017371 B	01-03-1995
		JP 63064913 A	23-03-1988
		DE 3750576 D	27-10-1994
		DE 3750576 T	27-04-1995
		WO 8800572 A	28-01-1988
		US 5165915 A	24-11-1992